

3. W1988-02

(3)

STABILIZATION OF POLYESTER CONTAINING INORGANIC FILLER BY USING EPOXY COMPOUND

Patent number: JP5209117
Publication date: 1993-08-20
Inventor: RINDA HAAMON NERUSON; AIRIIN BAABARA UORUSHIYU
Applicant: GEN ELECTRIC
Classification:
- international: C08K3/30; C08K5/1515; C08L67/02; C08K3/00; C08K5/00; C08L67/00; (IPC1-7): C08G59/18; C08G63/183; C08G63/199; C08G63/672; C08L63/00; C08L67/02
- european: C08K3/30; C08K5/1515; C08L67/02
Application number: JP19920190390 19920717
Priority number(s): US19910732222 19910718

Also published as:

EP0523933 (A1)
 WO9302132 (A1)
 EP0523933 (B1)
 DE69233420T (T2)
 CA2071012 (C)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP5209117

Abstract of corresponding document: **EP0523933**

A polyester composition is disclosed comprising a linear polyester resin, an epoxy compound, a mineral filler and optionally a catalyst. The compositions have excellent hydrolytic stability and possess ceramic like qualities.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-209117

(43)公開日 平成5年(1993)8月20日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 67/02	L P C	8933-4 J		
C 08 G 59/18	N J X	8416-4 J		
63/183	N M E	7211-4 J		
63/199	N N C	7211-4 J		
63/672	NNH	7211-4 J		

審査請求 有 請求項の数54(全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-190390	(71)出願人	390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー GENERAL ELECTRIC COMPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバーロード、1番 リンダ・ハーモン・ネルソン
(22)出願日	平成4年(1992)7月17日	(72)発明者	アメリカ合衆国、インディアナ州、エバンスピル、ドレクセル・ドライブ、720番 アイリーン・バーバラ・ウォルシュ
(31)優先権主張番号	7 3 2 2 2 2	(72)発明者	アメリカ合衆国、インディアナ州、エバンスピル、メルス・ドライブ、601番
(32)優先日	1991年7月18日	(74)代理人	弁理士 生沼 徳二
(33)優先権主張国	米国(US)		

(54)【発明の名称】エポキシ化合物を用いた無機充填剤含有ポリエステルの安定化

(57)【要約】

【目的】加水分解安定性及び溶融粘度安定性に優れ且つセラミック類似の感触を有する高密度の熱可塑性樹脂を提供する。

【構成】(a) ポリエステル樹脂、(b) エポキシ化合物、(c) 無機充填剤、及び、(d) 触媒化合物の諸成分により、熱可塑性樹脂組成物を構成する。ポリエステル樹脂成分(a)は、脂肪族ジオール、脂環式ジオール、又は、これらの混合物、と、芳香族二酸とから誘導された単位を含む。エポキシ化合物成分(b)は、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート等である。上記樹脂組成物は難燃剤等の添加剤を含み得る。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ポリエステル樹脂、(b) エポキシ化合物、(c) 無機充填剤および(d) 触媒化合物の諸成分から成ることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 前記ポリエステル樹脂(a)が脂肪族ジオール、脂環式ジオールまたはそれらの混合物と芳香族二酸とから誘導された単位から成る請求項1記載の組成物。

【請求項3】 前記ポリエステル樹脂(a)がポリ(1, 4-ブチレンテレフタレート)、ポリエチレンテレフタレート、ポリ(1, 4-シクロヘキサンジメタノールテレフタレート)およびそれらの混合物から成る群より選ばれる請求項2記載の組成物。

【請求項4】 前記ポリエステル樹脂(a)がポリ(1, 4-ブチレンテレフタレート)である請求項3記載の組成物。

【請求項5】 前記ポリエステル樹脂(a)がポリオキシアルキレンから誘導された柔軟セグメント単位を追加含有する請求項2記載の組成物。

【請求項6】 前記ポリエステル樹脂(a)がフェノールとトリクロロエタンとの60:40混合物中において25°Cで測定した場合に少なくとも約0.4dl/gの固有粘度を有する請求項1記載の組成物。

【請求項7】 前記エポキシ化合物(b)がビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシカルボキシレート、ビスフェノールジグリシジルエーテル、カルボン酸のジグリシジル付加物、トリグリシジルイソシアヌレートおよびそれらの混合物から成る群より選ばれる請求項1記載の組成物。

【請求項8】 前記二官能性エポキシ化合物(b)が3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレートである請求項7記載の組成物。

【請求項9】 前記無機充填剤(c)が硫酸バリウム、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、雲母、タルク、石綿、ウォラストナイト、粘土、炭素、セラミック、チタン酸塩およびそれらの混合物から成る群より選ばれる請求項1記載の組成物。

【請求項10】 前記無機充填剤(c)が硫酸バリウムである請求項9記載の組成物。

【請求項11】 前記触媒化合物(d)が炭素-リン直接結合を含まずかつアルカリ金属陽イオン、アルカリ土類金属陽イオンおよびハロゲン陰イオンの少なくとも1者を含有する塩である請求項1記載の組成物。

【請求項12】 前記触媒化合物(d)が臭化カリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化リチウム、フッ化リチウム、酢酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、アスコルビン酸ナトリ

2

ウム、リン酸二水素ナトリウム、臭化ドデシルトリメチルアンモニウムおよびそれらの混合物から成る群より選ばれる請求項1記載の組成物。

【請求項13】 前記触媒化合物(d)がステアリン酸ナトリウムである請求項12記載の組成物。

【請求項14】 (e) ヒンダードフェノール酸化防止剤を追加含有する請求項1記載の組成物。

【請求項15】 難燃剤、滴下抑制剤、補強剤、染料、顔料、安定剤、核生成剤、ゴム系耐衝撃性向上剤およびそれらの混合物から成る群より選ばれた添加剤を追加含有する請求項1記載の組成物。

【請求項16】 前記ポリエステル樹脂(a)が前記組成物の全重量を基準として約1.5~約8.0重量%の範囲内の量で使用される請求項1記載の組成物。

【請求項17】 前記ポリエステル樹脂(a)が前記組成物の全重量を基準として約3.0~約7.0重量%の範囲内の量で使用される請求項16記載の組成物。

【請求項18】 前記エポキシ化合物(b)が前記組成物の全重量を基準として約0.1~約3.5重量%の範囲内の量で使用される請求項1記載の組成物。

【請求項19】 前記エポキシ化合物(b)が前記組成物の全重量を基準として約0.5~約2重量%の範囲内の量で使用される請求項18記載の組成物。

【請求項20】 前記エポキシ化合物(b)が前記組成物の全重量を基準として約1~約1.5重量%の範囲内の量で使用される請求項19記載の組成物。

【請求項21】 前記無機充填剤(c)が前記組成物の全重量を基準として約2.0~約8.5重量%の範囲内の量で使用される請求項1記載の組成物。

【請求項22】 前記無機充填剤(c)が前記組成物の全重量を基準として約3.0~約7.5重量%の範囲内の量で使用される請求項21記載の組成物。

【請求項23】 前記触媒化合物(d)が前記組成物の全重量を基準として約0.01~約1重量%の範囲内の量で使用される請求項1記載の組成物。

【請求項24】 前記触媒化合物(d)が前記組成物の全重量を基準として約0.03~約0.1重量%の範囲内の量で使用される請求項23記載の組成物。

【請求項25】 熱可塑性線状ポリエステル樹脂に有効量のエポキシ化合物、有効量の無機充填剤、および有効量の触媒化合物を配合することを特徴とする、熱可塑性線状ポリエステル樹脂の加水分解安定性を向上させるための方法。

【請求項26】 前記ポリエステル樹脂が脂肪族ジオール、脂環式ジオールまたはそれらの混合物と芳香族二酸とから誘導された単位から成る請求項25記載の方法。

【請求項27】 前記ポリエステル樹脂がポリ(1, 4-ブチレンテレフタレート)、ポリ(1, 4-シクロヘキサンジメタノールテレフタレート)、ポリエチレンテレフタレートおよびそれらの混合物から成る群より選ば

れる請求項26記載の方法。

【請求項28】 前記ポリエステル樹脂がポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)である請求項27記載の方法。

【請求項29】 前記ポリエステル樹脂がポリオキシアルキレンから誘導された柔軟セグメント単位を追加含有する請求項26記載の方法。

【請求項30】 前記ポリエステル樹脂がフェノールとトリクロロエタンとの60:40混合物中において25℃で測定した場合に少なくとも約0.4dl/gの固有粘度を有する請求項25記載の方法。

【請求項31】 前記エポキシ化合物がビス(3,4-エポキシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、ビスフェノールジグリシジルエーテル、カルボン酸のジグリシジル付加物、トリグリシジルイソシアヌレートおよびそれらの混合物から成る群より選ばれる請求項25記載の方法。

【請求項32】 前記エポキシ化合物が3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレートである請求項31記載の方法。

【請求項33】 前記無機充填剤が硫酸バリウム、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、雲母、タルク、石綿、ウォラストナイト、粘土、炭素、セラミック、チタン酸塩およびそれらの混合物から成る群より選ばれる請求項25記載の方法。

【請求項34】 前記無機充填剤が硫酸バリウムである請求項33記載の方法。

【請求項35】 前記触媒化合物が炭素-リン直接結合を含まずかつアルカリ金属陽イオン、アルカリ土類金属陽イオンおよびハロゲン陰イオンの少なくとも1者を含有する塩である請求項25記載の方法。

【請求項36】 前記触媒化合物が臭化カリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化リチウム、フッ化リチウム、酢酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、アスコルビン酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、臭化ドデシルトリメチルアンモニウムおよびそれらの混合物から成る群より選ばれる請求項35記載の方法。

【請求項37】 前記触媒化合物がステアリン酸ナトリウムである請求項36記載の方法。

【請求項38】 ヒンダードフェノール酸化防止剤が追加配合される請求項25記載の方法。

【請求項39】 難燃剤、滴下抑制剤、補強剤、染料、顔料、安定剤、核生成剤、ゴム系耐衝撃性向上剤およびそれらの混合物から成る群より選ばれた添加剤が追加配合される請求項25記載の方法。

【請求項40】 前記配合が融解混合またはロール練りによって行われる請求項25記載の方法。

【請求項41】 前記ポリエステル樹脂が配合組成物の全重量を基準として約15~約80重量%の範囲内の量で使用される請求項25記載の方法。

【請求項42】 前記ポリエステル樹脂が配合組成物の全重量を基準として約30~約70重量%の範囲内の量で使用される請求項41記載の方法。

【請求項43】 前記エポキシ化合物が配合組成物の全重量を基準として約0.1~約3.5重量%の範囲内の量で使用される請求項25記載の方法。

10 【請求項44】 前記エポキシ化合物が配合組成物の全重量を基準として約0.5~約2重量%の範囲内の量で使用される請求項43記載の方法。

【請求項45】 前記エポキシ化合物が配合組成物の全重量を基準として約1~約1.5重量%の範囲内の量で使用される請求項44記載の方法。

【請求項46】 前記無機充填剤が配合組成物の全重量を基準として約20~約85重量%の範囲内の量で使用される請求項1記載の方法。

【請求項47】 前記無機充填剤が配合組成物の全重量を基準として約30~約75重量%の範囲内の量で使用される請求項46記載の方法。

【請求項48】 前記触媒化合物が配合組成物の全重量を基準として約0.01~約1重量%の範囲内の量で使用される請求項25記載の方法。

【請求項49】 前記触媒化合物が配合組成物の全重量を基準として約0.03~約0.1重量%の範囲内の量で使用される請求項48記載の方法。

【請求項50】 (a) ポリエステル樹脂、有効量のエポキシ化合物、および有効量の触媒化合物を配合することによって混合物を調製し、次いで(b) こうして得られた混合物に有効量の無機充填剤を追加配合する両工程を含む請求項25記載の方法。

【請求項51】 前記工程(a)が第1の押出機において実施され、かつ前記工程(b)が第2の押出機において実施される請求項50記載の方法。

【請求項52】 前記工程(a)が押出機の上流部分において実施され、かつ前記工程(b)が前記押出機の下流部分において実施される請求項50記載の方法。

【請求項53】 請求項1記載の組成物から製造された製品。

【請求項54】 (a) ポリエステル樹脂、(b) エポキシ化合物、(c) 無機充填剤および(d) 触媒化合物の諸成分から主として成ることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本願は、1991年7月18日に提出された「エポキシ化合物と触媒との併用によるポリエステルの安定化」と称する米国特許第07/732,

50 188号と関連を有している。本願は又、1990年1

5

0月15日提出の米国特願第07/597, 849号、
1990年10月15日提出の米国特願第07/59
7, 712号、1990年10月15日提出の米国特願
第07/595, 710号、1990年10月15日提出の
米国特願第07/597, 703号、1989年1
0月20日提出の米国特願第07/424, 888号、
及び、1989年10月20日提出の米国特願第07/
424, 543号とも関連を有している。

【0002】本発明はポリエステル組成物に関するものである。一層詳しく述べれば、本発明は改善された加水分解安定性および溶融粘度安定性を有するポリエステル組成物に関する。なお一層詳しく述べれば、本発明はエボキシ化合物を用いて安定化された無機充填剤含有線状ポリエステル樹脂に関する。

【0003】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート(PET)およびポリブチレンテレフタレート(PBT)のごとき線状ポリエステルは、射出成形のごとき成形方法によって製品を製造するために広く使用されている。化学安定性、耐溶剤性および低いガス透過性をはじめとする多くの望ましい性質を有するため、線状ポリエステルは吹込み成形、形材押出しおよび熱成形のごとき成形作業用の魅力的な材料となっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】かかる作業に際して見られる問題点の1つは、ポリエステルの溶融粘度が比較的低いことである。その結果、成形直後から冷却前までの期間において成形品の形状が十分に保持されないのである。もう1つの問題点は、ポリエステルの加水分解安定性が劣っていることである。

【0005】近年、かかるポリエステルの溶融粘度および溶融強度を増大させると共に、加水分解安定性向上させる為の様々な方法が開発された。コダマ(Kodama)等の米国特許第4141882号明細書中には、少なくとも80モル%のエチレンテレフタレート単位を含有するポリエステルを、(1)イソシアヌル酸構造のエボキシ化合物(A)およびエボキシ化合物(A)と反応し得る少なくとも1種の有機化合物(B)、または、(2)エボキシ化合物(A)と有機化合物(B)との溶融反応から得られた生成物、と混合することにより、高い溶融粘度を有するポリエステル組成物を得るための方法が記載されている。

【0006】ブラッシュ(Blaschke)等の英国特許第2098231号明細書中には、トリグリシジルイソシアヌレート(TGIC)またはビスオキサゾリンを用いて安定化されたポリテトラメチレンテレフタレートから製造された成形品が記載されている。ヨシハラ(Yoshihara)の米国特許第4795771号明細書中には、低温で結晶化を示しつつ高い熱変形温度および良好な寸法安定性を有するポリエステルが記載されている。そこに記載されたポリエステル組成物は、80%のポリエチレンテ

6

フタレートを含有するポリエステル、ポリアリキレンゴールのカルボン酸エステル、ポリオキシアルキレンを含有するエボキシ化合物、およびタルクのごとき無機充填剤から成っている。

【0007】ローリングズ(Rawlings)の米国特許第4533679号明細書中には、ポリエステル樹脂、2個以上のエボキシ官能基を有するポリエボキシ化合物、および補強剤から成る強化ポリエステルが記載されている。ボーマン(Borman)等の米国特許第4020122号明細書中には、高分子量の線状ポリエステルの溶融弹性または溶融粘度を上昇させるための方法が記載されている。かかる方法は、1分子当たり少なくとも2個のエボキシ基を有する有機ポリエボキシドをポリエステルに添加することから成っている。

【0008】コーバー(Korver)の米国特許第4071504号明細書中には、カルボキシル基含量の低いポリエステル繊維が開示されている。かかる繊維は、ポリエステルおよび触媒物質(たとえばアルカリ金属塩)を溶融押出成形し、次いで单官能性エボキシドを添加してそれと反応させることによって製造される。ブラウン(Brown)等の米国特許第4904746号明細書中には、有利な溶融粘度特性を有する枝分れポリエステルの製造方法が記載されている。かかる改良方法に従えば、(A)トリグリシジルイソシアヌレートと(B)エステル基および遊離カルボキシル基を有する線状重合体とを反応させることによって反応性濃縮物が生成される。次いで、この反応性濃縮物が(C)遊離カルボキシル基を有する線状ポリエステルと溶融混合される。

【0009】マクラッケン(McCracken)等の米国特許第4933429号明細書中には、高い溶融粘度を有する枝分れポリエステルの製造方法が記載されている。そこに開示された枝分れポリエステルは、(A)実質的な割合の遊離カルボキシル基を有するポリエステル、(B)好ましくは少なくとも3個のエボキシ官能基を有するポリエボキシ化合物、並びに、(C)脂肪族カルボン酸と第一級アルキルアミンとの塩から選ばれた触媒、を反応させることによって製造される。

【0010】コメタニ(Kometani)等の米国特許第4246378号明細書中にもまた、改善された溶融安定性を有するポリエステルが記載されている。それによれば、100重量部のポリエステル、0.1~40重量部のエボキシ化合物、並びに0.001~10重量部の有機スルホン酸塩および有機硫酸塩から成る組成物が製造される。

【0011】ボーマン(Borman)等の米国特許第3886104号明細書中には、少なくとも2個のエボキシ官能基を有する内部多官能性エボキシドから成る安定剤を高分子量のポリエステル樹脂に添加することによって該ポリエステル樹脂を安定化する方法が記載されている。有用なものとして開示されているエボキシ基含有安定剤

7

は、エポキシ化された多重不飽和トリグリセリドである。

【0012】1990年5月17日に提出されかつ本発明の場合と同じ譲受人に譲渡された米国特許出願第07/526579号明細書中には、向上した溶融粘度を有する枝分れポリエステルが開示されている。この特許出願明細書中には、TGIC分岐剤を用いて枝分れさせたポリエステル樹脂に補強性無機充填剤を添加することが記載されている。

【0013】しかしながら、上記のポリエステル組成物はセラミック類似の感触を有する高密度の熱可塑性樹脂を提供するものではなく、また非補強充填剤の使用を開示するものでもない。このたび意外にも、線状ポリエステル、1種以上のエポキシ化合物、および無機充填剤から成る組成物が、優れた加水分解安定性およびセラミック類似の感触の両者を有することが見出された。

【0014】

【課題を解決する為の手段】本発明に従えば、(a)ポリエステル樹脂、(b)モノまたはポリエポキシ化合物および(c)無機充填剤から成る熱可塑性樹脂組成物が提供される。好ましくは、本発明の組成物は(d)触媒化合物および(または)ヒンダードフェノール酸化防止剤を追加含有する。

【0015】ポリエステル樹脂(a)はポリ(1,4-ブチレンテレフタート)、ポリエチレンテレフタート、ポリ(1,4-シクロヘキサンジメタノールテレフタート)およびそれらの混合物から成る群より選ばれ、そして組成物の全重量を基準として約15~約80重量%の範囲内の量で使用されることが好ましい。好適なエポキシ化合物(b)は3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシカルボキシレートまたはただ1個のエポキシ基を含有する化合物である。好適な無機充填剤(c)は硫酸バリウムである。好適な触媒化合物(d)は脂肪族カルボン酸の塩である。

【0016】本発明に従えばまた、本発明のポリエステル組成物から製造された製品も提供される。

10

20

30

*

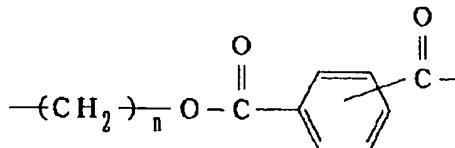
8

*【0017】

【実施例】本発明の成分(a)は線状ポリエステル樹脂である。本発明において使用するためのポリエステルは、一般に、2~約10個の炭素原子を有する脂肪族ジオール、脂環式ジオールまたはそれらの混合物と少なくとも1種の芳香族ジカルボン酸とから誘導されるものである。好適なポリエステルは脂肪族ジオールと芳香族ジカルボン酸から誘導されるものであって、一般式

【0018】

【化1】

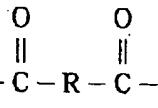


【0019】(式中、nは2~6の整数である)によつて表わされる反復単位を有している。最も好適なポリエステルは、ポリエチレンテレフタート、ポリ(1,4-ブチレンテレフタート)およびそれらの混合物である。本発明においてはまた、脂肪族の酸および(または)脂肪族ポリオールから誘導された少量(たとえば0.5~約5重量%)の単位が上記のポリエステル中に含有されて成るコポリエステルも使用可能である。この場合の脂肪族ポリオールとしては、ポリエチレングリコールのごときグリコール類が挙げられる。全てのかかるポリエステルは、たとえば、米国特許第2465319号および3047539号の明細書中に記載された方法に従つて製造することができる。

【0020】脂環式ジオールおよび芳香族ジカルボン酸から誘導されるポリエステルを製造するためには、たとえば、1,4-シクロヘキサンジメタノールのシスまたはトランス異性体(あるいはそれらの混合物)と芳香族ジカルボン酸とを縮合させればよい。その結果、式

【0021】

【化2】



ルエーテルなど、およびそれらの混合物が挙げられる。これらの酸は全て、少なくとも1個の芳香核を有している。また、1,4-または1,5-ナフタレンジカルボン酸のごとに融合環を有する酸を使用することもできる。好適なジカルボン酸は、テレフタル酸、または、テレフタル酸とイソフタル酸との混合物である。

【0023】別の好適なポリエステルは、1,4-シクロヘキサンジメタノールのシスまたはトランス異性体(あるいはそれらの混合物)をイソフタル酸およびテレ

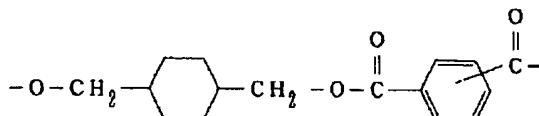
【0022】(式中、シクロヘキサン環はそのシスおよびトランス異性体から選ばれたものであり、またRは6~20個の炭素原子を有しあつ芳香族ジカルボン酸からカルボキシル基が除去された後の残基であるアリール基を表わす)によって表わされる反復単位を有するポリエステルが得られる。カルボキシル基除去後の残基Rによって表わされる芳香族ジカルボン酸の実例としては、イソフタル酸、テレフタル酸、1,2-ジ(p-カルボキシフェニル)エタン、4,4-ジカルボキシフェニ

50

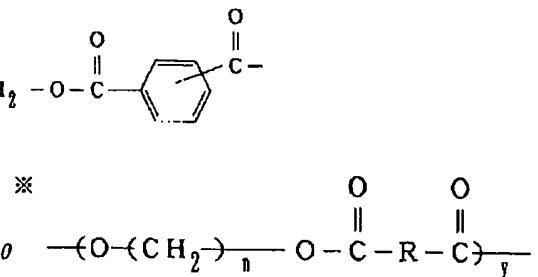
9

フタル酸の混合物と反応させることによって得られるものである。かかるポリエステルは、式

* 【化3】



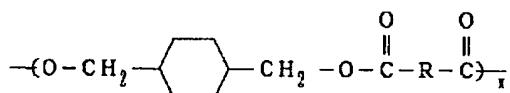
10



【0025】によって表わされる反復単位を有している。更に別の好適なポリエステルは、シクロヘキサンジメタノール、アルキレングリコールおよび芳香族ジカルボン酸から誘導されるコポリエステルである。これらのコポリエステルを製造するためには、たとえば、1, 4-シクロヘキサンジメタノールのシスまたはトランス異性体（あるいはそれらの混合物）およびアルキレングリコールと芳香族ジカルボン酸とを縮合させねばよい。その結果、式

【0026】

【化4】



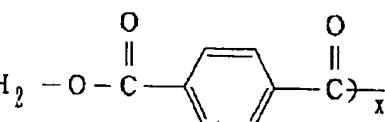
【0027】および

【0028】

【化5】

20

※

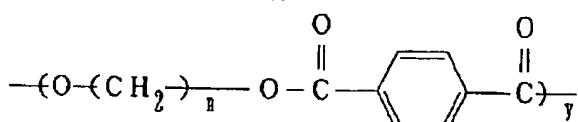


【0031】および

【0032】

★ 【化7】

★



【0033】（式中、xおよびyは前記に定義された通りである）によって表わされる反復単位を有している。本発明においてはまた、少なくとも一部の单量体がポリオキシエチレンまたはポリオキシブチレンのごとき柔軟セグメント単位を含有しているような重合体も使用可能である。かかる重合体はポリエチレングリコール、カブロラクトン、またはポリオキシアルキレンセグメントを含有するジカルボン酸のごとき化合物を重合反応中に混在させることによって製造することができるのであって、こうして得られた重合体はゴム弾性を有するのが通常である。この種のポリエステルの実例としては、デュポン(DuPont)社およびゼネラル・エレクトリック・カンパニー(General Electric Company)からそれぞれハイトイ

40

レル(HYTREL)およびロモド(LOMOD)の商品名で入手し得るもののが挙げられる。

【0034】本明細書中に記載されたポリエステルは商業的に入手し得るか、あるいは当業界において公知の方法（たとえば、米国特許第2901466号明細書中に開示された方法）によって製造することができる。本発明において使用されるポリエステルは、フェノールとテトラクロロエタンとの60:40混合物または類似の溶剤中において23~30°Cで測定した場合に約0.4~約2.0dl/gの固有粘度を有している。

【0035】ポリエステル樹脂(a)の使用量は広範囲にわたって変化し得る。好ましくは、ポリエステル樹脂(a)は組成物の全重量を基準として約15~約80重量

50

11

%の範囲内の量で使用される。一層好ましくは、ポリエスチル樹脂(a)は組成物の全重量を基準として約30～約70重量%の範囲内の量で使用される。ポリエチレンテレフタレートとポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)との混合物が使用される場合、ポリエスチル樹脂(a)は該混合物の100重量部当り約1～約99重量部のポリエチレンテレフタレートおよび約99～約1重量部のポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)からなる。なお、本発明の範囲内においてはその他のポリエスチル混合物を使用することもできる。

【0036】成分(b)は少なくとも1種のエポキシ化合物である。かかるエポキシ化合物は単官能性、二官能性、三官能性または多官能性のエポキシ化合物であり得る。なお、最も好適なものは単官能性および二官能性のエポキシ化合物である。かかるエポキシ化合物は炭素、水素および酸素のみを含有することが好ましい。また、ポリエスチル樹脂との混合を容易にするため、かかるエポキシ化合物は約100以下の分子量を有することが好ましい。当業界においては多くの種類のエポキシ化合物が知られているが、本発明においてはそれらの内の任意のものを使用することができる。このようなエポキシ化合物としては、ビスフェノールジグリシルエーテル、エポキシノボラック樹脂、アミンおよびアミドのグリシル付加物、カルボン酸のグリシル付加物、不飽和エポキシドの重合体、並びにジエンまたはポリエンの*

12

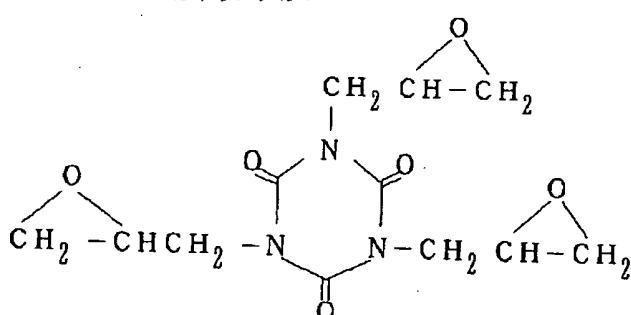
*エポキシ化によって得られる化合物が挙げられる。好適なポリエポキシ化合物はポリ(O-またはN-エポキシアルキル基で置換された)環状アミド、イミドおよびイミド酸エステルであって、それらは1個の非エポキシ環状部分を有するのが通例である。とは言え、結合環部分または融合環部分を有する化合物も使用可能である。

【0037】多くの場合、エポキシ化合物(b)はエポキシアルキル基が酸素または窒素原子に直接に結合して成る化合物である。とは言え、介在構造を有する化合物

10 (たとえば、2-カルボグリシルオキシエチル化合物)も使用することができる。なお、1分子当たり少なくとも1個のエポキシ基が存在することは不可欠である。成分(b)中に存在し得る環状構造の実例としては、トリアジン、バルビツル酸、ヒダントイン、ウラシル、ピロメトリ酸ジイミド、ビペラジンジオンおよびバラパン酸の環構造が挙げられる。上記のごとく、エポキシ基を有する官能基は酸素または窒素原子上の置換基として存在し得るが、窒素原子の方が好適である場合が多い。最も好適な化合物はトリグリシルシアヌレートおよびトリグリシルイソシアヌレート(TGIC)をはじめとするトリアジン誘導体である。TGICは商業的に入手可能な点で特に好適である。この化合物は式

【0038】

【化8】



【0039】によって表わされる。好適な二官能性エポキシ化合物は、少なくとも1個のエポキシ基をシクロヘキサン環上に有するようなものである。好適な二官能性エポキシ化合物の実例としては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ビスフェノールジグリシルエーテル、アミンおよびアミドのジグリシル付加物、カルボン酸のジグリシル付加物などが挙げられる。特に好適なのは3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレートである。

【0040】かかる二官能性エポキシ化合物は、当業者にとって公知の方法によって製造することができる。た

とえば、対応する α , β -ジヒドロキシ化合物を脱水することによってエポキシ基を生成させることができるし、あるいは対応する不飽和化合物を公知の方法に従って過酸(たとえば過酢酸)で処理することによってそれをエポキシ化することもできる。また、かかる二官能性エポキシ化合物は商業的に入手することもできる。

【0041】エポキシ化合物(b)は任意の有効な量で使用することができるが、少量(たとえば、約0.1～約5重量%)の使用が好ましい。なお、特に好適な使用量範囲は約0.1～約3.5重量%であり、また最も好適な使用量範囲は約0.5～約2重量%である。このような特に好適な使用量範囲のうちでも、特定の組成物中においては約1～約1.5重量%の二官能性エポキシ化合物を使用するのが有利であることが判明している。な

13

お、斯かる百分率の全てはポリエステル樹脂およびエボキシ化合物の合計重量を基準としたものである。

【0042】本発明において有用な無機充填剤(c)は、商業的に入手可能な各種の充填剤から選ぶことができる。かかる充填剤の実例としては、硫酸バリウム、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、雲母、タルクおよびそれらの混合物が挙げられる。なお、硫酸バリウムが特に好適である。無機充填剤(c)は任意の量で添加することができる。とは言え、無機充填剤(c)は組成物全体の約20～約85重量%を占めることが好ましく、また約30～約75重量%を占めることがより好ましい。

【0043】本発明の成分(d)は触媒化合物から成っている。好適な触媒化合物は、炭素-リン直接結合を含まずかつアルカリ金属陽イオン、アルカリ土類金属陽イオンおよびハロゲン陰イオンの少なくとも1者を含有する塩である。このような部類には多数の化合物が含まれることは自明であろう。かかる化合物としては、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ金属カルボン酸塩、アルカリ金属エノラート、アミンハロゲン化水素酸塩、アルカリ金属炭酸塩および第四級アンモニウムハロゲン化物が存在する。それらの実例としては、フッ化リチウム、ヨウ化リチウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、リン酸二水素ナトリウム、酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、アスコルビン酸ナトリウムおよび臭化ドデシルトリメチルアンモニウムが挙げられる。

【0044】少なくとも約18個の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸の塩、とりわけステアリン酸のアルカリ金属塩(好ましくはステアリン酸ナトリウム)は、本発明に従って使用される他の触媒化合物に比べて特定の利点を有しており、従って好適である場合が多い。第一に、かかる塩の使用はそれらが存在しない場合よりも実質的に早い供給速度でポリエスチル-2官能性エボキシド組成物の押出しを可能にする。第二に、かかる塩は触媒として有用な他の化合物(特にアミン)に比べて組成物に臭気を付与することが実質的に少ない。

【0045】触媒化合物(d)は、本発明の組成物中において任意の有効な量で使用することができる。とは言え、触媒化合物(d)は組成物の全重量を基準として約0.01～約1重量%の範囲内の量で使用されることが好ましく、また約0.03～約0.1重量%の範囲内の量で使用されることがより好ましい。所望に応じ、本発明の組成物は成分(e)としてヒンダードフェノール酸化防止剤を追加含有することができる。本発明においては当業者にとって公知である任意のヒンダードフェノールを使用することができ、また各種のヒンダードフェノールが商業的に入手可能である。

【0046】ヒンダードフェノールとは、立体障害を受けるフェノール性OH基を有するような化合物、とりわけフェノール性OH基に対してオルトの位置にt-ブチ

10

20

30

40

50

14

ル基を有するような化合物である。かかる化合物の実例は多数のものがある。好適な実例としては、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、オクタデシル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、4,4'-(2,2-ジフェニルプロピル)ジフェニルアミン、エトキシリ化アリールフェノールのエステル、2,2'-チオジエチルビス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル))プロピオネート、オクタデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート、および、それらの任意の混合物が挙げられる。最も好適なのは、イルガノックス(IRGANOX)1076として商業的に入手可能なオクタデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート、およびイルガノックス1010として商業的に入手可能なテトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタンである。

【0047】本発明の組成物はまた、染料、顔料、安定剤、可塑剤、補強剤、難燃剤、滴下抑制剤、核生成剤、ゴム系耐衝撃性向上剤などのごとき任意の数の常用添加剤を含有することもできる。これらの添加剤は、所望に応じ、それらの通常の目的のために添加される。難燃剤の実例は米国特許第3833685、3342254、3915926および3671487号の明細書中に開示されている。また、米国特許第3681281、3557053および3830771号並びに英国特許第1358080号の明細書中にも他の難燃剤が開示されている。

【0048】一般的に述べれば、主要な難燃剤は難燃性を付与する能力を得るために使用される化学元素(たとえば、臭素、塩素、アンチモン、リンおよび窒素)を含有している。なお、かかる難燃剤はハロゲン化(臭素化または塩素化)有機化合物、リン化合物を添加したハロゲン化有機化合物、リン-窒素結合を含有する化合物、またはそれらの混合物から成ることが好ましい。

【0049】難燃剤の使用量は、組成物中に少量で存在する限りは本発明にとって重要でない。多量の難燃剤は物理的性質を損なうが、少なくともポリエステル樹脂に不燃性または自消性を付与するのに十分な量で存在することは必要である。当業者には自明のごとく、難燃剤の使用量は樹脂の性質および難燃剤の効率に応じて変化する。とは言え、難燃剤の使用量は樹脂100重量部当り0.5～5.0重量部の範囲内にあるのが通例である。

【0050】難燃剤の好適な使用量範囲は樹脂100重量部当り約3～約2.5重量部であり、また特に好適な使用量範囲は約8～約1.2重量部である。難燃性をもたら

す元素が高度に濃縮されている化合物の場合には、より少ない量でも十分である。たとえば、元素状の赤リンは樹脂100重量部当り0.5~2.0重量部の量で使用されるのに対し、リン酸トリフェニルの状態にあるリンは樹脂100重量部当り25重量部の量で使用される。他方、ハロゲン化芳香族化合物は樹脂100重量部当り8~12重量部の量で使用され、また酸化アンチモンのごとき相乗剤は樹脂100重量部当り約2~約5重量部の量で使用される。

【0051】本発明の組成物はまた、滴下抑制剤を含有することもできる。滴下抑制剤は米国特許第3671487号明細書中に記載されている。通例、滴下抑制剤はポリテトラフルオロエチレン樹脂から成っていて、それらは商業的に入手し得るか、あるいは公知の方法によって製造することができる。ポリテトラフルオロエチレン樹脂は、遊離基触媒（たとえば、ペルオキシ硫酸ナトリウム、カリウムまたはアンモニウム）を使用しながら水性媒質中において100~1000psiおよび0~200°C（好ましくは20~100°C）の条件下でテトラフルオロエチレンを重合させることによって得られる白色の固体である。詳しくは、ブルベーカー(Brubaker)の米国特許第2393967号明細書を参照されたい。

【0052】最も好適な補強剤はガラス充填剤である。かかるガラス充填剤はフィラメント状ガラス繊維またはガラスフレークの形態を有することが好ましい。これらの材料は当業者にとって公知であって、様々な製造業者から広く入手することができる。最終的に電気的用途のために使用される組成物においては、ナトリウム含量の少ない石灰-アルミニウムホウケイ酸ガラスから成るガラスフィラメントを使用することが好ましい。これはEガラスとして知られている。とは言え、その他のガラス組成物も有用である。特に好適なのはKガラスフィラメント（直径約14ミクロン）、Gガラスフィラメント（直径約10ミクロン）およびDガラスフィラメント（直径約7ミクロン）である。かかるガラスフィラメントの全てが本発明の範囲内において使用可能である。かかるガラスフィラメントは、蒸気吹き、空気吹き、火炎吹きおよび機械的延伸のごとき標準的な方法によって製造される。なお、プラスチック補強用として好適なガラスフィラメントは機械的延伸によって製造される。フィラメントの直径は約0.00012~約0.00075インチの範囲内にあることが好ましいが、これは本発明にとって重要でない。とは言え、当業者にとって公知の通り、フィラメントの直径が小さくなるほどプラスチックの強度は増大する。

【0053】ガラスフィラメントの長さや、ガラスフィラメントから繊維、糸、ローピング、マットなどが形成されるか否かは、本発明にとって重要でない。とは言え、本発明の組成物を製造する際には、約1/8~約2インチの長さを有するチョップトストランドの形態でガラ

スフィラメントを使用するのが簡便である。なお、かかる組成物から成形された製品中には一層短いストランドも見出される。その理由は、配合中にかなりの破碎が起こるからである。

【0054】本発明の方法は様々な手順に従って実施することができる。1つの手順に従えば、乾燥ポリエステル樹脂、無機充填剤および触媒化合物と共にエポキシ化合物を押出配合機内に投入し、次いで混合物を高温（たとえば450~550°F）に加熱して押出すことによって成形用ペレットが製造される。その際、エポキシ化合物はポリエステル樹脂、無機充填剤および触媒化合物中に分散し、それによって溶融粘度の上昇が起こる。別の手順に従えば、エポキシ化合物をポリエステル樹脂、無機充填剤および触媒化合物と常温で混合した後、かかる混合物がロール機上で可塑化され、たとえば450~550°Fに加熱され、冷却され、次いで細断される。また、エポキシ化合物を粉末状もしくは粒状のポリエステル樹脂、無機充填剤および触媒化合物と混合した後、かかる混合物を加熱し、そして配合兼成形用の装置を用いて直接に成形品を製造することもできる。更に別の手順に従えば、ポリエステル樹脂製造プロセスの最終工程においてエポキシ化合物を混入することもできる。本発明の好適な実施の態様に従えば、ポリエステル樹脂、エポキシ化合物および触媒化合物の配合が完了した後に無機充填剤が添加される。そのためには、第1の押出機においてポリエステル樹脂、エポキシ化合物および触媒化合物を配合し、次いで第2の押出機において押出物を無機充填剤と配合すればよい。あるいはまた、かかる配合を1台の押出機において行うこともできる。そのためには、押出機の上流側の供給口からポリエステル樹脂、エポキシ化合物および触媒化合物を添加し、次いで押出機の下流側の供給口から無機充填剤を添加すればよい。

【0055】配合は、温度を綿密に制御しながら行う必要がある。なお、温度は約530°Fよりも低く維持されることが好ましい。また、配合はポリエステル樹脂、無機充填剤、触媒化合物およびエポキシ化合物の均質な混合物が得られるまで継続されることが好ましい。上記のごときその他の添加剤は、当業者にとって公知のごとく、配合中に添加することによって組成物に所望の特性を付与することができる。

【0056】次いで、本発明の組成物を成形することによって各種の製品を製造することができる。好ましくは、かかる組成物を射出成形することによって製品が製造されるか、あるいはかかる組成物をシート状に押出してから熟成形することによって各種の製品が製造される。かかる組成物はまた、通常の方法よりも高い溶融強度を要求する形材押出し、成形およびその他の公知方法において使用するために適している。これらの方法について、たとえば、「モダン・プラスチックス・エンサイクロペディア」89 (Modern Plastics Encyclopedia

17

la '89)」(マグローヒル社)第65巻第11号の215~308頁を参照されたい。

【0057】本発明を一層詳しく説明するため、以下に実施例を示す。なお、これらの実施例は本発明の特許請求の範囲を制限するものと解すべきでない。

【0058】

【実施例1】それぞれの成分を回転混合し、次いで2.5インチの一軸スクリューHPM押出機において配合することによってポリエステル組成物を調製した。押出機のバレル設定温度は510~520°Fであり、またスクリュー速度は80~110 rpmであった。25°Fで4時間にわたり乾燥した後、組成物を射出成形することによって試験片を作製した。その際には、49*

10

18

*0~510°Fのバレル設定温度、150~180°Fの金型温度、12秒の射出時間、13秒の保圧時間、および100psi以上の背圧を使用した。

【0059】ティニウス・オールセン(Tinius Olsen)粘度計を用いて組成物の溶融粘度を測定した。その際には、8~10gの荷重を加えながら、266°Cで0.0825インチのオリフィスを通して組成物を押出した。比較のため、エポキシ化合物および触媒を添加しない組成物も調製した。これらの組成物の配合データおよび測定結果を下記表1中に示す。

【0060】

【表1】

表 1

実施例	A*	1
【組成(重量%)】		
ポリエステル*	36.7	35.65
無機充填剤*	63.0	63.0
エポキシ化合物*	—	1.0
触媒*	—	0.05
PE-18*	0.2	0.2
イルガノックス1010	0.1	0.1
【性質】		
溶融粘度(ボアズ)		
初期値†	5320	6870
最終値‡	220	752
残率(%)	4.1	10.9

* = 比較例

a = ゼネラル・エレクトリック・カンパニーからパロッタクス(VALOX)295の名称で販売されているポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)。

30

b = ヒューバーブライト(Huberbrite)7の名称で販売されている硫酸バリウム。

c = ユニオン・カーバイド・カンパニー(Union Carbide Company)からベークライト(BAKELITE)ERL4221の名称で販売されている3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート。

【0061】d = ステアリン酸ナトリウム。

e = ヘンケル(Henkel)社製のペンタエリトリトールテトラステアレート。

f = 4400gの荷重を加えながら266°Fで測定。

g = 120°Fの温度および100%の相対湿度に維持された圧力がまことに17時間にわたって保持した後に測定

上記表1から明らかなごとく、エポキシ化合物で処理された無機充填剤含有ポリエステル組成物はエポキシ化合物で処理されない無機充填剤含有ポリエステル組成物に比べて老化処理後に溶融粘度特性の顕著な向上を示した。

【0062】

【実施例2~5】組成物の配合比率を変えて実施例1の手順を繰返した。組成物の配合データおよび測定結果を下記表2中に示す。

【0063】

【表2】

表 2

実施例	B*	2	3	4	5
【組成(重量%)】					
PBT*	23.9	23.9	23.9	23.9	23.9
PET*	11.7	11.7	11.6	11.6	11.6
ERL4221*	—	—	1.0	—	1.0
ECN1229*	—	1.0	—	1.0	—
BaSO ₄	63.0	63.0	63.0	63.0	63.0

	19				20
触媒*	—	—	0.1	0.1	—
安定剤†	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Bu(Pb) ₃ P ⁺ Br ⁻ ‡	—	—	—	—	0.1
[性質]					
曲げ弾性率 (kpsi)					
初期値	8323	9123	9297	9795	9780
最終値	3980	6370	4060	7220	4720
残率 (%)	48	70	44	74	48
曲げ強さ (psi)					
初期値	8323	8890	7020	7980	7900
最終値	8470	8800	7500	10390	8400
残率 (%)	58	56	59	66	59
引張強さ (psi)					
初期値	8239	8954	7085	7969	7957
最終値	3625	3940	3330	5100	3660
残率 (%)	44	44	47	64	46

*=比較例

a=ゼネラル・エレクトリック・カンパニーからパロックス295の名称で販売されているポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)。

b=ICI X5202の名称で販売されているポリエチレンテレフタレート。

c=ユニオン・カーバイド・カンパニーからペークライトERL4221の名称で販売されている3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシカルボキシレート。

d=チバ・ガイギー(Ciba Geigy)社製のエポキシクリゾールノボラック樹脂。

e=ステアリン酸ナトリウム。

f=チバ・ガイギー社からイルガノックス1010の名稱で販売されているヒンダードフェノール酸化防止剤。

g=オールドリッヂ(Aldrich)社製の(ブチル)トリフエニルホスホニウムプロミド

上記表2から明らかなごとく、エポキシ化合物、触媒お*

*より無機充填剤を溶融混合して成るポリエステル組成物はエポキシ化合物を含有しないポリエステル組成物に比

べて老化処理後に曲げ弾性率、曲げ強さおよび引張強さの実質的に高い残率を示した。

【0064】

【実施例6および7】組成物調製のために予備押出法を使用しながら実施例1の手順を繰返した。先ず最初に、500°Fのバレル設定温度および84rpmのスクリュー速度を有する6インチの一軸スクリュー押出機を用いてポリエステル、エポキシ化合物および触媒の予備押出しを行った。次いで、実施例1の場合と同じ条件下で運転される押出機において予備押出物を更に硫酸バリウムと配合した。組成物の配合データおよび測定結果を下記表3中に示す。

【0065】

【表3】

実施例	表 3		
	C*	6	7
[組成(重量%)]			
ポリエステル*	37	35.94	34.94
BaSO ₄ †	63.00	63.00	63.00
ERL4221‡	—	1.0	2.0
ステアリン酸ナトリウム*	—	0.06	0.06
[性質]			
溶融粘度(ボアズ)‡			
初期値	14680	21200	19260
最終値	4760	12040	16040
残率 (%)	32	57	83

*=比較例

a=ゼネラル・エレクトリック・カンパニーからパロックス315の名称で販売されているポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)。

b=ヒューバーブライト7。

c=ユニオン・カーバイド・カンパニーからペークライト

50 ERL4221の名称で販売されている3,4-エポ

21

キシシクロヘキシリメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシリカルボキシレート。

$d = 266^{\circ}\text{C}$ で測定

上記表3を見れば、本発明の組成物が単独のポリエステルに比べて加水分解安定性の顕著な向上を示すことがわかる。

【0066】上記の詳細な説明に基づけば、本発明の様々な変更態様が可能であることは当業者にとって自明であろう。たとえば、ポリ(1, 4-ブチレンテレフタレート)の代りに、ポリエチレンテレフタレート、ポリ(1, 4-シクロヘキサンジメタノールテレフタレート)またはそれらの混合物のごとき他のポリエステルを使用することができる。また、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシリメチル)アジペート、トリグリシジルイソシアヌレート、N-メチル-N'グリシジルイソシアヌレート、N"-ジグリシジルイソシアヌレート、トリグリシジルシアヌレートおよびそれらの混合物のごとき他のエポキシ化合

22

物を有効に使用することもできる。本発明においてはまた、臭化カリウム、ヨウ化リチウム、フッ化リチウム、酢酸ナトリウム、ヨウ化カリウム、カプロン酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、アスコルビン酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウムおよびそれらの混合物を触媒化合物として使用することもできる。更にまた、当業者にとって公知である他の無機充填剤を使用することも可能であって、かかる無機充填剤としては雲母、石綿、ウォラストナイト、粘土、タルク、炭素、セラミック、チタン酸塩およびそれらの混合物が挙げられる。更にまた、任意公知のヒンダードフェノール並びに難燃剤および滴下抑制剤をはじめとする各種の常用添加剤を本発明の組成物に添加することも意図されている。更にまた、ガラス繊維およびガラスフレークのごとき補強剤を用いて本発明の組成物を改質することも本発明の範囲内に含まれる。かかる自明の変更態様の全てが前記特許請求の範囲内に含まれることを理解すべきである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 63/00	N J X	8830-4 J		
	N K T	8830-4 J		